

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08283970 A**

(43) Date of publication of application: **29.10.96**

(51) Int. Cl

C23G 1/12

(21) Application number: **07085793**

(22) Date of filing: **11.04.95**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **MATSUHASHI AKIRA
KIHIRA HIROSHI**

(54) METHOD FOR PICKLING TITANIUM THIN SHEET

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent the pickling contamination due to the deposition of colored TiO and Ti_2O_3 and to obtain a beautiful surface at the time of descaling an annealed titanium thin sheet by using a mixed soln. of the nitric acid and hydrofluoric acid having a specified concn. as a pickling soln. and conducting a series of operations such as water washing and drying after pickling without exposing the sheet to the air.

CONSTITUTION: A mixed soln. contg. 40-250g/l nitric acid and 20-50 hydrofluoric acid is used as the pickling

soln., and a series of operations such as water washing and drying are conducted immediately after pickling. Further, hydrogen peroxide is preferably added by 50-200g/l to the pickling soln. More preferably, the pickled titanium thin sheet is dipped in 60-63% nitric acid kept at 40-60°C, washed with water and dried. By using such a highly oxidative pickling soln. and conducting the treatments after pickling, the titanium oxide formed on the surface is converted to colorless TiO_2 , and the brownish pickling contamination is avoided.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283970

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 3 G 1/12

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 G 1/12

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-85793

(22) 出願日 平成7年(1995)4月11日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 松橋 亮

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 紀平 寛

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

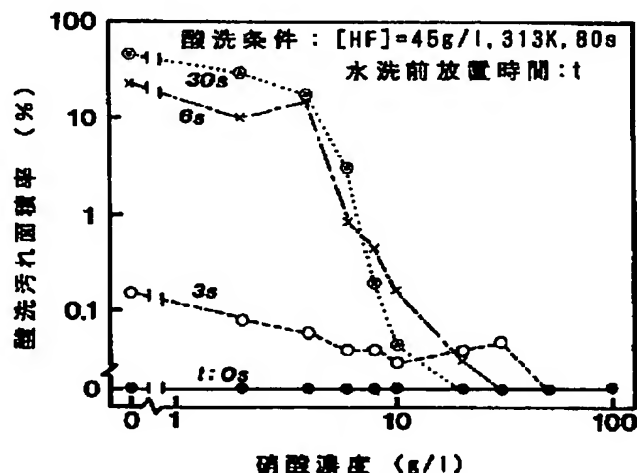
(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 チタン薄板の酸洗方法

(57) 【要約】

【目的】 チタン薄板の酸洗後に美しい汚れのない表面を得るための方法を提供する。

【構成】 チタン焼鈍薄板の脱スケール法としては一般に硝酸が使用されているが、チタンを硝酸から一旦、取り出し、水洗する間の工程で、チタン表面に酸洗汚れが発生し、問題となっている。そこで酸洗汚れを回避すべく、種々、検討を行った結果、酸洗汚れの原因はチタン表面に+2価および+3価の酸化物が付着することに起因していることを解明した。この原理に基づき種々検討を行った結果、酸洗汚れを回避するためには、①酸洗後、水洗までの間にできるだけ空気に曝さないこと、②低フッ酸濃度-高硝酸濃度の硝酸で酸洗後、後処理として濃硝酸中に数時間浸漬後、水洗すること、などとする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタン焼鈍薄板のスケールを除去する際に、硝酸およびフッ酸の混合溶液を酸洗液として用い、酸洗後、空気に曝すことなく水洗・乾燥の一連の操作を行うことを特徴とするチタン薄板の酸洗方法。

【請求項 2】 硝酸の濃度を $40 \sim 250 \text{ g/l}$ (リットル) とし、フッ酸の濃度を $20 \sim 50 \text{ g/l}$ とした硝酸とフッ酸の混合溶液を酸洗液として用いることを特徴とする請求項 1 記載のチタン薄板の酸洗方法。

【請求項 3】 硝酸とフッ酸の混合溶液にさらに $50 \sim 200 \text{ g/l}$ の過酸化水素を添加した溶液を酸洗液として用いることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 記載のチタン薄板の酸洗方法。

【請求項 4】 請求項 1, 2, 3 の何れかに記載の酸洗方法で酸洗処理後、温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の $60 \sim 63\%$ 硝酸溶液中に浸漬し、その後、水洗・乾燥の一連の操作を行うことを特徴とするチタン薄板の酸洗後処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチタン焼鈍薄板の脱スケール法に関し、チタン薄板の酸洗後に美しい汚れのない表面を得るための方法であり、チタン薄板の製造分野で利用される。

【0002】

【従来の技術】 従来、チタン焼鈍薄板の脱スケール法としては一般的には硝酸とフッ酸の混合溶液（以下、硝フッ酸溶液と呼ぶ）を用いて酸洗し、次いで水洗・乾燥する方法が採用されている。しかし、上記の方法では脱スケール後にチタンを硝フッ酸溶液から一旦、取り出し水洗する間の過程で空気に曝され、チタン表面に茶色の腐食生成物（以下、酸洗汚れと呼ぶ）が生じるケースが現場操作にてしばしば経験されており、美しい表面のチタン薄板製品を安定的に製造する上でこの酸洗汚れの発生は非常に問題となる。ここでいう「美しい表面」とは茶色の酸洗汚れのない表面のことを示すものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はチタン焼鈍薄板の脱スケール後のチタン表面の酸洗汚れを解消し、実用上、問題とならない美しい表面のチタン薄板を安定的に提供するための酸洗方法ならびに酸洗後処理方法に関するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上述の観点から従来の硝フッ酸溶液によるチタン焼鈍薄板の酸洗法で得られる表面の美麗さに比較して、格段に優れた美しい表面を得るための酸洗法および酸洗後処理法を種々検討した結果、以下の点が明らかとなった。

【0005】 まず、酸洗汚れ要因を明確にするために種々の濃度の硝酸とフッ酸を含む硝フッ酸溶液中でチタン焼鈍薄板を酸洗後、水洗するまでの間の空气中に放置し

た時間（以下、単に放置時間と呼ぶ）と酸洗汚れとの関係を画像解析装置によって検討した。その結果、酸洗汚れはフッ酸濃度が低く、そして硝酸濃度が高くしかも放置時間が短いほど少ないことなどを突き止め、酸洗汚れを生じない基本的条件範囲を明確にした。

【0006】 次いで、チタン薄板表面の酸洗汚れ物質の実態解析を行ったところ、酸洗汚れの存在する表面にはチタンの +2 価および +3 価からなる酸化物 (TiO および Ti_2O_3) が存在し、酸洗汚れのないチタン表面にはチタンの +4 価の酸化物 (TiO_2) が検出された。このことから、酸洗汚れの原因は +2 価および +3 価の有色のチタン酸化物の混合物がチタン表面に付着していることに起因していることを明らかにした。

【0007】 さらに上述の結果から、酸洗汚れを回避するには高酸化性の酸洗液あるいは酸洗後処理液を用いて表面に生成するチタン酸化物をより高次の +4 価の無色の酸化物に変化させればよいとの基本原理を突き止めたのである。

【0008】 本発明は上記の知見に基づくものであって、(1) チタン焼鈍薄板のスケールを除去する際に、硝酸およびフッ酸の混合溶液を酸洗液として用い、酸洗後、空気に曝すことなく水洗・乾燥の一連の操作を行うチタン薄板の酸洗方法であり、(2) 上記 (1) 項の酸洗方法において硝酸の濃度を $40 \sim 250 \text{ g/l}$ (リットル) とし、フッ酸の濃度を $20 \sim 50 \text{ g/l}$ とした硝酸とフッ酸の混合溶液を酸洗液として用い、酸洗後、空気に曝すことなく水洗・乾燥の一連の操作を行うチタン薄板の酸洗方法、および (3) 上記 (1) 項および (2) 項の何れかの酸洗方法において硝酸とフッ酸の混合溶液にさらに $50 \sim 200 \text{ g/l}$ の過酸化水素を添加した溶液を酸洗液として用い、酸洗後、水洗・乾燥の一連の操作を行うチタン薄板の酸洗方法。さらに、(4) 上記 (1) 項、(2) 項および (3) 項の何れかの酸洗方法で酸洗処理後、温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の $60 \sim 63\%$ 硝酸溶液中に浸漬し、その後、水洗・乾燥の一連の操作を行うチタン薄板の酸洗後処理方法を要旨とするものである。

(2) 項の何れかの酸洗方法において硝酸とフッ酸の混合溶液にさらに $50 \sim 200 \text{ g/l}$ の過酸化水素を添加した溶液を酸洗液として用い、酸洗後、水洗・乾燥の一連の操作を行うチタン薄板の酸洗方法。さらに、(4) 上記 (1) 項、(2) 項および (3) 項の何れかの酸洗方法で酸洗処理後、温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ の $60 \sim 63\%$ 硝酸溶液中に浸漬し、その後、水洗・乾燥の一連の操作を行うチタン薄板の酸洗後処理方法を要旨とするものである。

【0009】 なお、上記 (4) 項の発明は $60 \sim 63\%$ 硝酸溶液中にチタン薄板を浸漬する酸洗後処理法であるが、原理的には高酸化性を維持することにより、酸洗汚れを取り除くことが可能なので、低濃度硝酸中でのアノード電解によっても酸洗汚れは除去できる。

【0010】 以下に本発明の酸洗諸条件の限定理由を述べる。

硝フッ酸溶液中の硝酸濃度： $40 \sim 250 \text{ g/l}$ (リットル)

硝酸は本酸洗法の基本酸洗液であり、酸化剤でもある。+2 価で溶解したチタンイオンの大部分を +4 価まで酸化するためには最低 40 g/l 以上の濃度が必要であり、濃度が高くなるほどこの酸化力は上昇するが、25

0 g/l を超えて硝酸を含有させると、酸洗反応により、酸洗液の液温が上昇し、制御に多大な労力と経費がかかることから上限を 250 g/l とした。

【0011】 硝フッ酸溶液のフッ酸濃度：20～50 g/l

フッ酸は硝酸と同様に基本酸洗液であり、チタンの溶解速度を加速する働きが強いが一方、還元性の強い酸でもある。チタンの溶解量を確保するためには最低、20 g/l 以上の濃度が必要である。濃度が高くなるほど溶解量は増大するが、50 g/l を超えてフッ酸を含有させた場合、還元性が強くなるため溶解したチタンイオンは高次のイオンに変化しにくくなり、結果的に酸洗汚れが大きくなる。

【0012】 過酸化水素濃度：50～200 g/l

過酸化水素は硝酸と同様に酸化剤の働きが強い。したがって、硝フッ酸溶液に過酸化水素を添加するとさらに酸洗汚れは減少する。酸洗反応による酸洗液の発熱を回避しつつ、酸洗汚れを減少させるためには最低 50 g/l は必要である。200 g/l を超えて添加しても効果は飽和するし、経済的でない。

【0013】 酸洗後処理の硝酸濃度：60～63%、温度：40～60℃

既に酸洗汚れが生じたチタン材の酸洗汚れを除去するための処理に用いる。この濃度の硝酸は通常濃硝酸と呼ばれ、市販での限界濃度である。温度が高いほど効果は大きくなるが、40℃以下では効果が出るのに多大な時間*

○：酸洗汚れ面積率が0.1%以下 酸洗汚れなし

×：酸洗汚れ面積率が0.1%よりも大きい 酸洗汚れあり

【0016】 表1に上記の判定基準にしたがって酸洗汚れを評価（水洗前放置時間6秒とした。）した結果を示した。これより、本発明の方法によりチタン焼鈍薄板の酸洗において酸洗汚れがない美しいチタン表面を有する

*がかかり、生産的でない。また、60℃以上の温度では液からの水の蒸発および硝酸の蒸発が多くなり、制御しにくく実用的でない。

【0014】

【実施例】 以下に実施例に基づいて本発明を説明する。供試材には工業用純チタン1種の冷延板（板厚0.8mm）を真空焼鈍したものを採取して種々の濃度の硝フッ酸溶液中で酸洗処理を行った。酸洗処理は45℃に保温した酸洗液中にチタン焼鈍板を80秒浸漬した後、酸洗液からチタン焼鈍板を取り出し、水洗までの放置時間を種々に変化させて水洗し、熱風乾燥した後、画像解析装置により、酸洗汚れ面積率を求めた。

【0015】 図1に酸洗汚れ面積率におよぼす硝酸濃度と水洗前の放置時間の影響を示す。また、酸洗汚れの状況を参考図を別に提出して示す。参考図は硝フッ酸溶液中のフッ酸濃度を45 g/lに固定し、硝酸濃度を0～100 g/lまで変化させた場合のそれぞれ的水洗前放置時間に対するチタンの表面性状を示した写真であり、この図でチタン表面上の茶色に見える部分が酸洗汚れである。図1において水洗前放置時間が0秒の場合では何れの硝酸濃度においても酸洗汚れ面積率は0であるが、水洗前放置時間が長くなるにつれて低濃度硝酸側で酸洗汚れ面積率は増大している。実質的には酸洗汚れ面積率が0.1%以下の場合には酸洗汚れは認識されないことから、以下に示すがごとく判定をそれぞれの酸洗条件、後処理条件下で行った。

薄板が得られることがわかる。

【0017】

【表1】

分類	No	酸洗処理 (45°C, 80s)			後処理*		評価結果	
		C(HNO ₃) ¹	C(HF) ²	C(H ₂ O ₂) ³	C(HNO ₃) ⁴	温度(°C)	A ⁵	S ⁶
比較法	1	50	60	-	-	-	5.1	×
	2	200	60	-	-	-	1.1	×
	3	50	100	-	-	-	8.3	×
	4	200	100	-	-	-	4.2	×
	5	50	60	20	-	-	4.5	×
	6	50	60	100	-	-	3.2	×
	7	50	60	-	30	40	3.3	×
	8	50	60	-	61	50	2.1	×
	9	50	60	20	61	50	2.0	×
	10	50	60	100	61	50	1.8	×
本発明法	11	50	45	-	-	-	<0.1	○
	12	100	45	-	-	-	<0.1	○
	13	150	45	-	-	-	<0.1	○
	14	200	45	-	-	-	<0.1	○
	15	50	90	-	-	-	<0.1	○
	16	200	90	-	-	-	<0.1	○
	17	50	135	-	-	-	<0.1	○
	18	200	135	-	-	-	<0.1	○
	19	50	180	-	-	-	<0.1	○
	20	200	180	-	-	-	<0.1	○
	21	50	225	-	-	-	<0.1	○
	22	200	225	-	-	-	<0.1	○
	23	50	45	50	-	-	<0.1	○
	24	50	45	100	-	-	<0.1	○
	25	50	45	200	-	-	<0.1	○
	26	50	45	-	60	50	<0.1	○
	27	50	45	-	61	50	<0.1	○
	28	50	45	-	60	50	<0.1	○
	29	50	45	100	61	50	<0.1	○
	30	50	45	100	62	50	<0.1	○
	31	50	45	100	63	50	<0.1	○
	32	40	20	-	-	-	<0.1	○
	33	250	20	-	-	-	<0.1	○
	34	200	50	-	-	-	<0.1	○

1:C(HNO₃) 硝酸濃度(g/l)

2:C(HF) フッ酸濃度(g/l)

3:C(H₂O₂) 過酸化水素濃度(g/l)4:C(HNO₃) 硝酸濃度(wt%)

5:A 酸洗汚れ面積率(%)

6:S 判定 ○なし、×あり

*後処理時間3時間で比較

【0018】

【発明の効果】本発明により、チタン焼鈍薄板の酸洗において酸洗汚れない非常に美しいチタン薄板が安定的に製造できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 硝フッ酸溶液中のフッ酸濃度を45 g/lに固定し、硝酸濃度を0～100 g/lまで変化させた場合のそれぞれの水洗前放置時間に対するチタンの表面の酸洗汚れ面積率を硝酸濃度に対してプロットしたものである。

【図 1】

